

011627686

WPI Acc No: 1998-044814/ 199805

Fluorinated urethane oligomers - useful for water- and oil-repellent treatment of substrates, especially leather

Patent Assignee: ELF ATOCHEM SA (AQOR)

Inventor: BONARDI C; CORPART J M; GARCIA G; SEBIRE P

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
FR 2749309	A1	19971205	FR 966601	A	19960529	199805 B

Priority Applications (No Type Date): FR 966601 A 19960529

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
FR 2749309	A1	26	C08G-018/38	

Abstract (Basic): FR 2749309 A

Fluorinated oligomeric urethanes obtained by reaction of at least one polyisocyanate with (a) at least one fluorocarbon compound containing a perfluoroalkyl radical and a nucleophilic group (I) with a labile hydrogen; (b) at least one polyol with a fatty aliphatic chain of at least 16C and (c) one or more additional compounds containing a group (II) which is reactive with NCO groups, wherein (i) the compounds (a), (b) and (c) are present in amounts such that the total equivalents of groups (I), groups (II) and OH groups is at least equal to the number of equivalents of NCO in the polyisocyanate; (ii) the proportion of fluorinated compound (a) is such that the oligomer contains at least 15 wt.%, preferably at least 25 wt.% F and the ratio of the number of equivalents of groups (I) in (a) to the number of equivalents of NCO group in the polyisocyanate is 0.2-0.8 (0.35-0.65); (iii) the proportion of polyol (b) being such that the ratio of the number of equivalents of OH group s in (b) to the number of equivalents of NCO in the polyisocyanate is 0.2- 1.8 (0.4-0.8); and (iv) the proportion of compound (c) is such that the ratio of the number of equivalents of groups (II) to the number of equivalents of NCO group in the polyisocyanate is 0-0.45 (0-0.4).

USE - The fluorinated oligomers are especially useful in the form of organic solvent solutions or aqueous dispersions or emulsions for water- and oil-repellent treatment of substrates such as textiles, carpets, wall coverings, wood, construction materials, metals, plastics and (especially) leather (claimed).

ADVANTAGE - The products do not cause colouration of the substrate material; require only short drying times; are made and used without using environmentally harmful chlorinated solvents; have good solubility in organic solvents; are easy to prepare; confer good hydrophobic and oleophobic properties; and give treated leather with good suppleness, appearance and feel.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 749 309

(21) N° d'enregistrement national : 96 06601

(51) Int. Cl⁶ : C 08 G 18/38, C 08 G 18/30, 18/32, C 14 C 9/00 //
D 06 M 15/576, E 04 B 1/64

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 29.05.96.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : ELF ATOCHEM SA SOCIETE
ANONYME — FR.

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : 05.12.97 Bulletin 97/49.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : Se reporter à la fin du
présent fascicule.

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(72) Inventeur(s) : BONARDI CHRISTIAN, CORPART
JEAN MARC, GARCIA GILBERT et SEBIRE PASCAL.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire :

(54) OLIGOMERES URETHANES FLUORES ET LEUR APPLICATION AU TRAITEMENT HYDROFUGE ET
OLEOFUGE DE SUBSTRATS DIVERS.

(57) L'invention a pour objet des oligomères uréthanes
fluorés issus de la réaction d'addition d'au moins un poly-
isocyanate avec :

(a) au moins un composé contenant un radical perfluoré
alkyle et un groupement nucléophile à hydrogène labile,
(b) au moins un polyol à chaîne aliphatique grasse, et
éventuellement,

(c) un ou plusieurs autres composés comportant au
moins un groupe réactif vis-à-vis des fonctions NCO.

Ces oligomères, utilisables pour le traitement hydrofuge
et oleofuge de divers substrats, sont plus particulièrement
destinés au traitement des cuirs et des matériaux de
construction.

A1
FR 2 749 309 - A1



DESCRIPTION

La présente invention concerne le domaine des produits fluorés destinés au traitement hydrofuge et oléofuge de substrats tels que textiles, tapis-moquettes, 5 revêtements muraux, bois, matériaux de construction, métaux, matières plastiques et a plus particulièrement pour objet des produits utilisables pour la protection des cuirs dont la finition et l'entretien doivent présenter les caractéristiques suivantes : souplesse, aspect et toucher agréables.

10 Comme produits fluorés plus spécialement adaptés aux cuirs, il a été proposé des produits solubles ou dispersables dans l'eau tels que, par exemple :

15 - des complexes de chrome d'acides carboxyliques fluorés (brevets US 2 934 450, 3 651 105, 3 907 576 et 3 574 518) qui confèrent effectivement de bonnes propriétés, mais présentent l'inconvénient d'être fortement colorés en vert et de communiquer cette couleur aux substrats sur lesquels ils sont appliqués, limitant ainsi leur emploi ;

20 - des acides carboxyliques fluorés (brevet US 3 382 097) et des acides poly-fluoroalkylthio-dicarboxyliques (brevet US 3 471 518) ;

25 - des copolymères acryliques tels que ceux décrits dans le brevet FR 2 579 211, mais l'emploi de ces produits en milieu aqueux nécessite un temps de séchage très long.

Ont également été proposés des polymères ou copolymères d'acrylates fluorés (brevet US 3 524 760). Cependant, ces produits synthétisés ou dilués, pour leur emploi, dans des solvants chlorés présentent un danger pour l'environnement.

30 Sont également connus des produits comprenant des groupes perfluorés et des enchaînements uréthane : voir par exemple les brevets US 3 468 924, US 3 503 915, US 3 528 849, US 3 896 035, US 3 896 251, US 4 024 178, FR 2 062 244, DE 1 620 965, CA 1 071 225, EP 103 752, CH 512 624 et CH 520 813. Malheureusement, ces produits ont l'inconvénient :

35 - soit de contenir des solvants chlorés,
- soit de faire appel pour la synthèse à des intermédiaires difficiles à préparer,
- soit de conférer des propriétés hydrofuges et oléofuges relativement faibles,
- soit encore de ne pouvoir être présentés qu'en milieux aqueux en raison de leur faible solubilité dans des solvants organiques.

Récemment, ont été décrites dans la demande de brevet WO 93/17165, des émulsions aqueuses de fluorocarbamates obtenues par autoémulsification d'un

produit d'addition d'un polyisocyanate possédant au moins trois fonctions isocyanate avec :

- un alcool (ou un thiol ou une amine) à groupe perfluoré,
- un alcool primaire dérivé d'oxyde d'éthylène, et
- 5 - un agent bloquant des fonctions isocyanate excédentaires (par exemple un époxy alcool ou un oxime).

Il a maintenant été trouvé, dans les services de la Demanderesse, de nouveaux produits fluorés qui sont solubles dans de nombreux solvants (alcanes, isoparaffines, hydrofluoroalcanes, alcohols, esters), qui peuvent aussi être présentés 10 en milieu aqueux et qui sont particulièrement bien adaptés pour le traitement des cuirs et des matériaux de construction auxquels ils confèrent de remarquables propriétés hydrophobes et oléophobes.

Les produits selon l'invention sont des oligomères uréthanes fluorés issus de la réaction d'addition d'au moins un polyisocyanate avec :

- 15 (a) au moins un composé fluorocarboné contenant un radical perfluoroalkyle et un groupement nucléophile à hydrogène labile (GNHL),
- (b) au moins un polyol à chaîne aliphatique grasse d'au moins 16 atomes de carbone, et éventuellement
- (c) un ou plusieurs autre(s) composé(s) comportant au moins un groupe 20 réactif (GR) vis-à-vis des fonctions NCO, les composants (a), (b) et (c) étant en proportions suffisantes pour que le nombre total d'équivalents GNHL, OH et GR soit au moins égal au nombre d'équivalents NCO du polyisocyanate.

Les proportions des composants (a), (b) et (c) doivent en outre être telles :

- que la teneur pondérale en fluor de l'oligomère soit au moins égale à 15 %, 25 de préférence au moins 25 %, et que le rapport du nombre d'équivalents GNHL du composé fluorocarboné (a) au nombre d'équivalents NCO du polyisocyanate soit compris entre 0,2 et 0,8, de préférence entre 0,35 et 0,65 ;
- que le rapport du nombre d'équivalents OH du polyol (b) au nombre d'équivalents NCO du polyisocyanate soit compris entre 0,2 et 1,8, de préférence entre 0,4 et 0,8, et
- 30 - que le rapport du nombre d'équivalents GR du composant (c) au nombre d'équivalents NCO du polyisocyanate soit compris entre 0 et 0,45, de préférence entre 0 et 0,4.

Dans le cadre de la présente invention on peut utiliser n'importe quel polyisocyanate ou mélange de polyisocyanates. Ces polyisocyanates peuvent être de nature aliphatique, cycloaliphatique, araliphatique ou aromatique, et présenter une structure biuret, isocyanurate ou uret-dione.

5 Comme exemples de polyisocyanates utilisables selon l'invention, on peut citer plus particulièrement et à titre non limitatif, le toluène-diisocyanate (isomères 2,4 et 2,6 ou leur mélange), le diisocyanate aliphatique à chaîne alkyle grasse (formule brute C₃₈H₇₀N₂O₂) commercialisé par la Société HENKEL sous la désignation DDI-1410, le N,N',N"-tris(6-isocyanatohexyl) biuret et le N,N',N"-tris(6-isocyanatohexyl) isocyanurate.

10 Les composés fluorocarbonés (a) utilisables dans le cadre de l'invention doivent posséder une fonction réactive permettant le greffage sur l'une des fonctions isocyanate du polyisocyanate et un groupement hydrophobe et oléophobe constitué par un radical perfluoroalkyle, linéaire ou ramifié, contenant au moins deux atomes de carbone. La fonction réactive est un groupe nucléophile à hydrogène labile (en abrégé GNHL) susceptible de se condenser avec une fonction isocyanate ; comme exemples de fonction réactive, on peut citer les fonctions alcool primaire, amine primaire ou secondaire, ou thiol. On utilise préférentiellement des composés fluorocarbonés à fonction alcool ou thiol. Il est possible d'utiliser un mélange de composés fluorocarbonés dont la teneur totale en fluor est supérieure à 10 % en poids, de préférence supérieure à 30 % en poids.

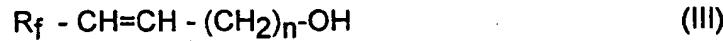
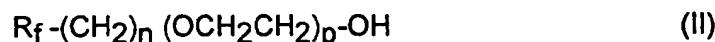
15

Les composés fluorocarbonés (a) peuvent notamment être choisis parmi les alcools et les thiols de formule (I) à (IV) ci-dessous :

20



25



30 dans lesquelles R_f représente un radical perfluoroalkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 2 à 20 (de préférence 4 à 16) atomes de carbone ; X représente une liaison directe, un atome d'oxygène ou de soufre ou un groupe -COO-, -SO₂-, -CONR- ou -SO₂NR-, R représentant un radical alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone ; m représente un nombre entier allant de 0 à 20, de préférence égal à 0 ou 2 ; n est un nombre entier allant de 1 à 20, de préférence égal à 2 ou 4 ; et p est un nombre entier allant de 1 à 5.

35

Comme alcool ou thiol polyfluoré particulièrement intéressant dans le cadre de la présente invention, on peut citer les composés répondant à la formule suivante :

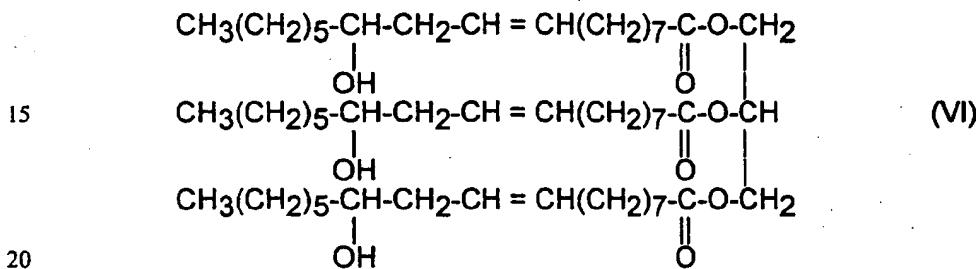


dans laquelle R_f a la même signification que ci-dessus et Q représente un atome d'oxygène ou de soufre.

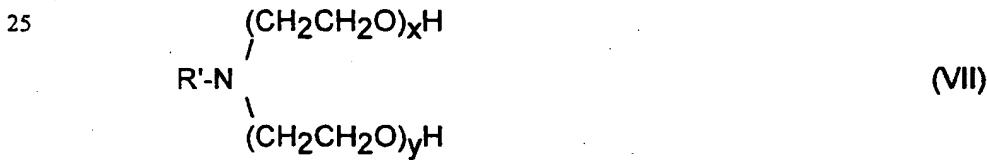
5 Dans le polyol (b) qui peut contenir 2 ou 3 fonctions alcool ou davantage, la chaîne grasse peut être saturée ou insaturée et contient de préférence au moins 18 atomes de carbone.

Comme exemples de polyols utilisables dans la présente invention, on peut citer à titre non limitatif :

10 - l'ester du glycérol avec l'acide ricinoléïque, de formule :

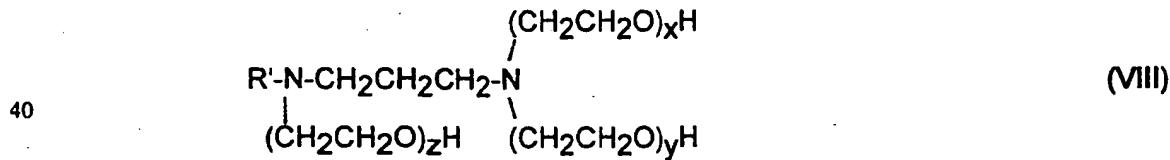


- les condensats d'oxyde d'éthylène sur une amine grasse de formule générale :



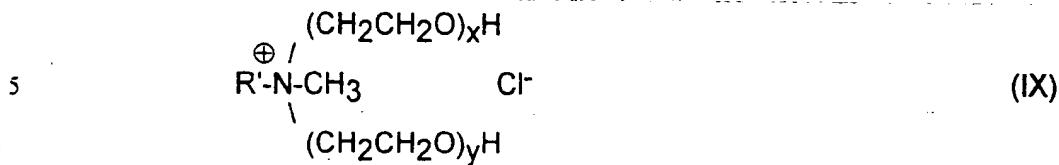
dans laquelle R' désigne un radical aliphatique d'au moins 16 atomes de carbone et les symboles x et y, identiques ou différents, sont des nombres entiers allant de 1 à 5.

- les condensats d'oxyde d'éthylène sur une diamine à chaîne grasse de formule générale :



dans laquelle R' , x et y ont les mêmes significations que précédemment et z est un nombre entier allant de 1 à 5 ;

- les polyols quaternaires de formule générale :



dans laquelle R', x et y ont les mêmes significations que ci-dessus, et

10 - les polyols obtenus par réduction des polyacides résultant de la dimérisation ou trimérisation d'acides gras insaturés.

Le constituant éventuel (c) peut être :

15 - un agent bloquant des fonctions isocyanate tel que la butanone oxime, le phénol, le caprolactame, le malonate de diéthyle, le 3,5-diméthylpyrazole, un alcool primaire ou un thiol primaire,

20 - un composé favorisant la mise en émulsion aqueuse de l'oligomère et possédant à la fois une fonction réactive (alcool ou thiol ou amine) et une fonction hydrophile de nature non ionique (par exemple le monométhyléther du polyéthylène glycol de masse molaire moyenne voisine de 1000) ou de nature anionique (par exemple un acide carboxylique comme l'acide glycolique ou l'acide thioglycolique avec ajout d'une amine) ou de nature cationique (par exemple la N,N-diméthyléthylénediamine avec ajout d'acide formique ou d'acide acétique),

25 - un composé possédant à la fois une fonction alcool, thiol ou amine pour réagir avec un isocyanate, et une fonction réticulable par voie thermique (par exemple le diacétone-alcool) ou par voie catalytique (par exemple, un époxyalcool ou le glycérol avec une diamine et l'acide glycolique).

30 La réaction d'addition des composés (a), (b) et, éventuellement (c) sur le polyisocyanate peut être effectuée selon des méthodes connues en soi, par exemple celles décrites dans KIRK-OTHMER, 3ème édition, p 789 à 818. Les composés (a), (b) et (c) sont préférentiellement ajoutés au polyisocyanate en introduisant d'abord les composés (a) et (c) et enfin le polyol (b).

35 La réaction peut être conduite de façon continue, discontinue ou graduelle, à une température qui peut aller de la température ambiante jusqu'au point d'ébullition du milieu réactionnel. On opère de préférence entre 50 et 130°C. La concentration totale des réactifs (polyisocyanate et composés a, b et c) peut varier de 5 % à 100 % en poids. Lorsque la réaction d'addition est réalisée dans un solvant, celui-ci peut être choisi parmi les cétones (par exemple l'acétone, la méthyl éthyl cétone, la méthyl isobutyl cétone), les esters (par exemple l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate d'isopropyle, l'acétate de butyle), les éthers (par exemple l'éther

éthylique, le tétrahydrofurane, le dioxane), les hydrocarbures aliphatiques, aromatiques ou isoparaffiniques, ou la N-méthyl-pyrrolidone-2. On peut utiliser un seul de ces solvants ou des mélanges.

5 Bien qu'on puisse réaliser l'addition sans catalyseur, on préfère effectuer la réaction en présence d'un catalyseur, ajouté à une concentration variant de 0 % à 1 % en poids par rapport au poids total des réactifs. Comme catalyseurs, on peut utiliser tous ceux bien connus des gens du métier comme le dilaurate de dibutyle étain, le phénate de sodium trihydraté et le 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane.

10 Le produit réactionnel peut éventuellement être dilué avec le solvant de synthèse ou, sous réserve de miscibilité réciproque, avec un autre solvant ou mélange de solvants. Si on le désire, on peut également isoler l'oligomère par élimination du ou des solvants.

15 Comme substrats susceptibles d'être rendus oléophobes et hydrophobes avec les oligomères fluorés selon l'invention, on peut citer principalement les cuirs (foulonnage, finition ou entretien) et les matériaux de construction (pierre, ciment, terre cuite, grès). On peut mentionner également d'autres matériaux très divers tels que, par exemple, les papiers, les articles tissés ou non tissés à base de cellulose ou de cellulose régénérée, de fibres naturelles, artificielles ou synthétiques comme le coton, l'acétate de cellulose, la laine, la soie, les fibres de polyamide, polyester, 20 polyoléfine, polyuréthane, ou polyacrylonitrile, les plastiques, le verre, le bois, les métaux, la porcelaine.

25 Les oligomères fluorés selon l'invention peuvent être appliqués sur les substrats à traiter après dilution avec un solvant identique à ou miscible avec le solvant utilisé pour la synthèse. La quantité d'oligomère à mettre en oeuvre varie dans de larges limites en fonction de la nature du support et de la teneur en fluor de l'oligomère. Sur cuir, cette quantité est généralement comprise entre 1 et 10 g/m². L'application des produits dilués peut être réalisée selon différentes techniques, par exemple par pulvérisation ou enduction à la brosse. Selon leur nature, les substrats traités peuvent être séchés à température ambiante ou à des températures pouvant 30 aller jusqu'à 200°C. Les cuirs sont préférentiellement séchés à température ambiante ou à une température modérée allant jusqu'à environ 60°C.

Les oligomères fluorés selon l'invention peuvent également être appliqués sous forme aqueuse. Pour préparer une dispersion aqueuse, deux cas peuvent se présenter :

35 **1er cas** : L'oligomère comprend un constituant (c) porteur d'une fonction hydrophile assurant la stabilisation ; il peut donc former tel quel une dispersion aqueuse stable sans addition d'agents stabilisateurs. Dans ce cas, au moment de la mise en dispersion, l'oligomère doit être en solution dans un solvant organique

miscible à l'eau ; cette solution est versée dans l'eau sous agitation modérée et on obtient une dispersion de l'oligomère dans un mélange eau + solvant. Dans le cas où le solvant organique est plus volatil que l'eau, il est possible de le retirer du milieu par distillation atmosphérique ou sous vide.

5 **2ème cas** : L'oligomère tel quel ne peut pas former une dispersion aqueuse stable sans l'aide d'agents stabilisateurs. Dans ce cas, au moment du passage en milieu aqueux, l'oligomère doit être en solution dans un solvant organique non miscible à l'eau et plus volatil que l'eau.

10 Pour préparer une émulsion aqueuse, on mélange une solution organique de l'oligomère fluoré avec un ou plusieurs agents tensio-actifs appropriés anioniques, cationiques ou non-ioniques, de l'eau et éventuellement un solvant organique auxiliaire miscible à l'eau. La mise en émulsion de la solution organique dans l'eau est obtenue par apport d'énergie mécanique. Le système d'agents tensio-actifs peut être constitué d'un seul tensio-actif ou d'un mélange de plusieurs tensio-actifs. Pour 15 faciliter la mise en émulsion, la procédure est réalisée en deux étapes :

20 a) Dans une première étape, la phase organique comprenant l'oligomère fluoré en solution dans le solvant non miscible à l'eau et éventuellement un ou plusieurs agents tensio-actifs est mélangée avec la phase aqueuse comprenant l'eau, éventuellement un solvant auxiliaire miscible à l'eau et éventuellement un ou plusieurs agents tensio-actifs ; il est possible de verser la phase organique dans la phase aqueuse ou l'inverse ; au moins un agent tensio-actif doit être présent soit dans la phase aqueuse, soit dans la phase organique. Pendant le mélange, on maintient une forte agitation à l'aide d'un agitateur à cisaillement élevé du type Ultraturrax ; on obtient une pré-émulsion.

25 b) La deuxième étape consiste à homogénéiser cette pré-émulsion à l'aide d'une sonde à ultrasons ou d'un homogénéisateur à haute pression du type homogénéisateur à clapets ; on obtient ainsi une émulsion dont la taille moyenne des particules est inférieure ou égale à 1µm.

30 Généralement, l'émulsion obtenue contient entre 10 et 40 % en poids d'oligomère fluoré, entre 20 et 60 % de solvant organique non miscible à l'eau, entre 0,2 et 5% de tensio-actifs, entre 0 et 20 % de solvant organique auxiliaire miscible à l'eau, le complément à 100 % d'eau. Le solvant organique non miscible à l'eau est ensuite retiré du milieu par distillation à pression atmosphérique ou sous vide. Lorsque l'on utilise un solvant organique auxiliaire miscible à l'eau et qu'il est plus 35 volatil que l'eau, il est évacué pendant la distillation en même temps que le solvant organique non miscible à l'eau ; dans ce cas l'émulsion finale est exempte de tout solvant organique.

Les solvants organiques auxiliaires miscibles à l'eau peuvent être choisis parmi les alcools, les polyols, les cétones à faible poids moléculaire, les esters de glycol et les éthers de glycol; préférentiellement, on choisira l'acétone ou l'éthylène glycol.

5 Les émulsions aqueuses d'oligomères fluorés selon l'invention peuvent être appliquées, après dilution avec de l'eau, par pulvérisation ou enduction à la brosse comme dans le cas des solutions organiques. Pour le traitement du cuir, on peut aussi opérer en plein bain dans un foulon ou une coudreuse lors de la dernière étape du processus humide.

10 Pour obtenir un effet particulier ou une meilleure fixation, il peut être parfois avantageux sur certains supports d'associer les oligomères selon l'invention à certains adjuvants, polymères, produits thermocondensables, catalyseurs, anti UV, fongicides, agents antistatiques, etc...

15 Les performances hydrophobes et oléophobes des substrats traités selon l'invention sont mesurées au moyen des tests suivants :

Tests d'oléophobie :

L'oléophobie est mesurée suivant le test décrit dans "AATCC Technical Manual", test méthod 118 (1992), qui évalue la non-mouillabilité du substrat par une 20 série de liquides huileux dont les tensions superficielles sont de plus en plus faibles. La cotation du substrat traité est définie comme la valeur maximale du liquide test qui ne mouille pas le support. Les liquides tests employés dans l'évaluation sont répertoriés dans le tableau suivant :

Cotation	Liquides-tests pour mesurer l'oléophobie	Tension superficielle à 25°C (mN/m)
1	Nujol	31,5
2	Nujol / n-hexadécane (65/35 en volume)	29,6
3	n-hexadécane	27,3
4	n-tétradécane	26,4
5	n-dodécane	24,7
6	n-décane	23,5
7	n-octane	21,4
8	n-heptane	19,8

Un autre test d'oléophobie consiste à mesurer le temps de pénétration dans le matériau d'une goutte de dodécane (huile n°5 du test AATCC-118) déposée sur le support.

5

Tests d'hydrophobie

L'effet hydrophobe est mesuré à l'aide de solutions-test numérotées de 1 à 10 et constituées par des mélanges eau/isopropanol (IPA) dans les proportions pondérales suivantes :

Solutions-test	Eau	Isopropanol
1	90	10
2	80	20
3	70	30
4	60	40
5	50	50
6	40	60
7	30	70
8	20	80
9	10	90
10	0	100

10

Le test consiste à déposer sur les substrats traités des gouttes de ces mélanges, puis à observer l'effet produit. On note, en donnant pour valeur, le numéro correspondant à la solution qui contient le plus fort pourcentage d'isopropanol et qui n'a pas pénétré ou mouillé le substrat après 30 secondes de contact.

15

Un autre test d'hydrophobie consiste à mesurer le temps de pénétration dans le matériau d'une goutte d'eau déposée sur le support.

Dans le cas des matériaux de construction, on mesure également la reprise en eau d'une surface de 43 cm² du support soumis à une hauteur d'eau de 11 centimètres pendant une heure.

20

Test à la poche d'eau

Ce test est destiné à évaluer l'effet hydrophobe apporté au cuir pendant une longue durée. Une éprouvette carrée (20 cm x 20 cm) du substrat à tester est fixée par ses quatre côtés de telle sorte que les quatre points de fixation soient à la même hauteur et qu'elle forme une poche dont la différence de hauteur entre le fond et les quatre points de fixation soit suffisante pour contenir au moins 100 ml de liquide. Un

cristallisoir de 250 ml est placé au-dessous de la poche. On introduit 100 ml d'eau dans la poche et on mesure après 24 heures la masse (en g) d'eau recueillie dans le cristallisoir et la quantité d'eau absorbée par le substrat qui est donnée par le rapport des masses du substrat après le test au substrat avant le test.

5 Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter. Sauf indication contraire, les pourcentages indiqués sont des pourcentages massiques.

EXEMPLE 1

a/ Préparation :

10 On utilise un réacteur d'une capacité de 1,5 litres, équipé d'un agitateur, d'un thermomètre, d'un réfrigérant à reflux, d'une ampoule de coulée pouvant être chauffée, d'une arrivée d'azote anhydre et d'un dispositif de chauffage. On chasse l'air du réacteur par un courant d'azote anhydre, puis on charge 61 g de TDI (toluène-diisocyanate à 90 % sous forme d'isomère 2,4 et 10 % sous forme d'isomère 2,6 ; indice de NCO : 11,5 méq/g). On chasse de nouveau l'air du réacteur par un courant d'azote anhydre et on chauffe à 80°C.

15 Dans l'ampoule de coulée chauffée à 80°C, on introduit 128 g d'alcool fluoré C₈F₁₇C₂H₄OH (indice de OH : 2,15 méq/g), 150 g d'acétate d'isopropyle et 0,5 g de dilaurate de dibutyle étain. Le mélange de l'ampoule de coulée est ensuite introduit en 30 minutes dans le réacteur dont le contenu est alors maintenu à 80°C pendant environ 30 minutes, jusqu'à consommation de 0,276 mole d'isocyanate.

20 Dans l'ampoule de coulée chauffée à 80°C, on introduit 123 g d'acétate d'isopropyle et 83 g de Noramox® S2 (polyol de formule VII avec R' = radical suif et x+y = 2, commercialisé par la Société CECA ; indice de OH : 5,75 méq/g). Le mélange de l'ampoule de coulée est ensuite introduit en 30 minutes dans le réacteur dont le contenu est alors maintenu à 80°C pendant 2 heures, jusqu'à consommation totale des fonctions isocyanate. On obtient ainsi une solution fluide (S1) d'oligomère selon l'invention à 50 % d'extrait sec, qui se solidifie par refroidissement à température ambiante.

25 En diluant la solution S1 par addition d'acétate d'isopropyle jusqu'à 10 % d'extrait sec, on obtient une solution limpide jaune clair (S1') dont le taux de fluor est de 3,2 % et qui reste fluide à température ambiante.

b/ Application sur cuir :

30 La solution S1' ci-dessus est diluée à température ambiante avec de l'acétate d'isopropyle jusqu'à 2 % de matières actives et la solution limpide ainsi obtenue est déposée sur la surface d'échantillons de cuir par pulvérisation en croix à l'aide d'un pulvérisateur Volumair T21. La quantité moyenne de solution à 2 % déposée par unité de surface est de 250 g/m².

On réalise la pulvérisation sur trois qualités de cuir différentes : vachette végétal, agneau nappa et agneau velours. Après séchage à température ambiante pendant 24 heures, on évalue la résistance hydrophobe et oléophobe des cuirs traités, comparativement à celle de cuirs non traités. Les résultats rassemblés dans 5 le tableau suivant démontrent l'efficacité de l'oligomère fluoré selon l'invention.

Qualité de cuir	Test AATCC 118	Test eau/IPA
vachette végétal		
- non traité	0	0
- traité	4	5
agneau nappa		
- non traité	0	1
- traité	4	6
agneau velours		
- non traité	0	1
- traité	6	4

c/ Application sur terre cuite :

La solution S1' décrite ci-dessus est diluée à température ambiante avec de 10 l'acétate d'isopropyle jusqu'à 2 % de matières actives et la solution limpide ainsi obtenue est déposée sur la surface de pavés de terre cuite par pulvérisation. La quantité moyenne de solution à 2 % déposée par unité de surface est de 90 g/m².

Après séchage à température ambiante pendant 24 heures, on évalue la résistance hydrophobe et oléophobe des pavés traités. Le tableau suivant rassemble 15 les résultats obtenus selon les tests décrits ci-dessus avec des pavés non traités (témoins) et des pavés traités selon l'invention.

TEST	Reprise en eau (g/m ²)	Temps de pénétration goutte d'eau	AATCC 118	Temps de pénétration d'une goutte de dodécane
pavé non traité	14000	0	0	0
pavé traité	30	> 8 heures	8	> 8 heures

EXEMPLE 2***a/ Préparation :***

Dans le même réacteur qu'à l'exemple 1 purgé par un courant d'azote anhydre, on charge 116 g d'isocyanurate Desmodur® LS2025 [N,N',N"-tris(6-isocyanatohexyl)-isocyanurate commercialisé par la Société BAYER ; indice de NCO : 5,36 méq/g] puis on chasse de nouveau l'air du réacteur par un courant d'azote anhydre et on chauffe à 80°C.

Dans l'ampoule de coulée chauffée à 80°C, on introduit 126 g d'alcool fluoré C₈F₁₇C₂H₄OH, 200 g d'acétate d'isopropyle et 0,35 g de dilaurate de dibutyle étain. 10 Le mélange de l'ampoule de coulée est alors introduit en 30 minutes dans le réacteur dont le contenu est ensuite maintenu à 80°C pendant 30 minutes, jusqu'à consommation de 0,271 mole de fonction isocyanate.

Dans l'ampoule de coulée chauffée à 80°C, on introduit 130 g d'huile de ricin (indice de OH : 2,93 méq/g) et 172 g d'acétate d'isopropyle, et le mélange de 15 l'ampoule est alors introduit en 30 minutes dans le réacteur dont le contenu est ensuite maintenu à 80°C pendant 5 heures, jusqu'à consommation totale des fonctions isocyanate. On obtient ainsi une solution fluide (S2) d'oligomère fluoré à 50 % d'extrait sec, qui se solidifie par refroidissement à température ambiante.

En diluant la solution S2 par addition d'acétate d'isopropyle jusqu'à 10 % 20 d'extrait sec, on obtient une solution limpide jaune clair (S2') dont le taux de fluor est de 2,3 % et qui reste fluide à température ambiante.

b/ Application sur cuir

La solution S2' ci-dessus est diluée à température ambiante jusqu'à 2 % de 25 matières actives dans l'acétate d'isopropyle et la solution limpide ainsi obtenue est appliquée, selon la procédure décrite à l'exemple 1-b sur deux qualités de cuir différentes : agneau nappa et agneau velours. Après séchage à température ambiante pendant 24 heures, on évalue la résistance hydrophobe et oléophobe des cuirs traités, comparativement à celle de cuirs non traités. Le tableau suivant rassemble les résultats obtenus.

30

Qualité de cuir	Test AATCC 118	Test eau/IPA
agneau nappa		
- non traité	0	1
- traité	4	5
agneau velours		
- non traité	0	1
- traité	7	10

EXEMPLES 3 à 42***a/ Préparation :***

En opérant comme à l'exemple 1 avec les réactifs indiqués dans le tableau suivant, on a préparé une série d'oligomères selon l'invention en solution à 50 % d'extrait sec.

Le catalyseur (dilaurate de dibutylétain) est utilisé à raison d'un milliéquivalent molaire par équivalent molaire NCO.

Le solvant utilisé est l'acétate d'isopropyle en une quantité égale au poids total des réactifs (polyisocyanate, polyol gras et alcool fluoré).

10 Les polyols gras utilisés sont définis ci-dessous :

- Pripol®2033 (diol commercialisé par UNICHEMA International et obtenu par réduction d'acides dimères en C₃₆ ; indice de OH : 3,51 méq/g)

- Dinoramox®S3 (triol de formule VIII avec R' = radical suif et x+y+z = 3, commercialisé par CECA ; indice de OH : 6,68 méq/g)

15 • Dinoramox®S7 (triol de formule VIII avec R' = radical suif et x+y+z = 7, commercialisé par CECA ; indice de OH : 4,80 méq/g)

- Ethomeen®S/12 (diol de formule VII avec R' = oléyle et x = y = 1, commercialisé par AKZO ; indice de OH : 5,75 méq/g)

20 • Ethoduomeen®T/13 (triol de formule VIII avec R' = radical suif et x=y=z=1, commercialisé par AKZO ; indice de OH : 6,72 méq/g)

- Ethoquad®HT25 (diol quaternaire de formule IX avec R' = radical suif et x+y = 15, commercialisé par AKZO ; indice de OH : 2,08 méq/g).

25 La Prisorine®3515, utilisée dans l'exemple comparatif 15, est un monoalcool en C₁₈ commercialisé par UNICHEMA International ; son indice de OH est égal à 3,70 méq/g.

Exemple	Polyol Gras		Quantité (g) d'alcool fluoré $C_8F_{17}C_2H_4OH$	Quantité (g) de polyisocyanate		% Fluor dans l'oligomère sec
	Nature	Quantité (g)		Desmodur LS2025	TDI	
3	Noramox S2	102	261		94	39,7
4	Noramox S2	71	182		65	39,8
5	Noramox S2	73	152		61	37
6	Noramox S2	95	146		71	32,6
7	Noramox S2	101	96		60	26
8	Noramox S2	93	96		60	26,8
9	Noramox S2	131	334		120	39,7
10	Noramox S2	95	242		87	39,7
11	Noramox S2	108	111		69	26,8
12	Pripol 2033	63	206	119		37
13	Pripol 2033	98	166		59	35,8
14	Pripol 2033	180	124		76	22,7
15 comp.	Prisrine 3515	94	166		59	36,2
16	Dinoramox S3	113	350		126	41,4
17	Dinoramox S3	33	202	118		39,7
18	Dinoramox S7	47	209	120		38,7
19	Dinoramox S7	70	161		59	38,6
20	Ethomeen S/12	37	194	113		39,3
21	Ethomeen S/12	107	279		101	39,9
22	Ethoduomeen T/13	32	192	112		39,8
23	Ethoduomeen T/13	92	280		101	41,2
24	Noramox S2	39	205	116		39,6
25	Noramox S2	149	381		137	39,8
26	Huile de ricin	74	195	114		35,4
27	Huile de ricin	110	150	115		27,8
28	Huile de ricin	315	151	103		18,5
29	Huile de ricin	150	103	118		19,3
30	Huile de ricin	161	87	115		16,7
31	Huile de ricin	137	187		68	33,2
32	Huile de ricin	182	249		90	33,3
33	Huile de ricin	154	207		75	33
34	Huile de ricin	68	169	101		34,8
35	Huile de ricin	125	171	102		29,9
36	Huile de ricin	185	169	101		25,9
37	Huile de ricin	247	170	102		22,8
38	Huile de ricin	161	145	99		24,9
39	Huile de ricin	126	128	102		25
40	Ethoquad HT25	99	192	111		33,2
41	Huile de ricin	249	126	101		18,4
42	Huile de ricin	95	146	100		29,8

Dans ce qui suit, Sx désigne la solution à 50 % d'extrait sec de l'oligomère selon l'exemple x et Sx' signifie la solution à 10 % d'extrait sec de l'oligomère selon l'exemple x.

Le tableau suivant rassemble les résultats des tests AATCC 118 et eau/IPA effectués sur des échantillons de cuirs agneau nappa, agneau velours ou vachette végétal traités, selon la procédure décrite à l'exemple 1-b, avec des solutions à 2 % de matières actives dans l'acétate d'isopropyle.

Qualité de cuir	Oligomère fluoré de l'exemple n°	AATCC 118	Test eau/IPA
Agneau nappa	3	5	7
Agneau nappa	4	4	7
Agneau nappa	5	4	7
Agneau nappa	7	4	7
Agneau nappa	8	4	7
Agneau velours	12	6	7
Agneau velours	13	6	8
Agneau velours	15 comparatif	3	6
Vachette végétal	13	6	6
Vachette végétal	15 comparatif	1	1
Agneau nappa	13	6	8
Agneau nappa	14	4	6
Agneau nappa	15 comparatif	4	6
Agneau nappa	16	4	5
Agneau nappa	17	5	4
Agneau nappa	18	5	5
Agneau nappa	19	6	6
Agneau nappa	20	2	7
Agneau nappa	21	6	7
Agneau nappa	22	2	7
Agneau nappa	23	5	7
Agneau velours	24	6	6

EXEMPLE 43***a/ Préparation :***

On utilise un réacteur d'une capacité de 1,5 litre, équipé d'un agitateur, d'un thermomètre, d'un réfrigérant à reflux, d'une ampoule de coulée pouvant être chauffée, d'une arrivée d'azote anhydre et d'un dispositif de chauffage. On chasse l'air du réacteur par un courant d'azote anhydre, puis on charge 122 g de Desmodur LS2025. On chasse de nouveau l'air du réacteur par un courant d'azote anhydre et on chauffe à 60°C.

Dans l'ampoule de coulée chauffée à 70°C, on introduit 109 g d'alcool fluoré C₈F₁₇C₂H₄OH, 16,8 g d'acide glycolique (indice de OH = 2,93 méq/g), 50 g d'acétone et 0,4 g de dilaurate de dibutyle étain. Le mélange de l'ampoule de coulée est ensuite introduit en 30 minutes dans le réacteur dont le contenu est alors maintenu à reflux d'acétone pendant 30 minutes, jusqu'à consommation de 0,284 mole de fonction isocyanate.

Dans l'ampoule de coulée chauffée à 60°C, on introduit 76 g d'huile de ricin et 81 g d'acétone. Le mélange de l'ampoule de coulée est introduit en 60 minutes dans le réacteur dont le contenu est ensuite maintenu à reflux d'acétone pendant 2 heures, jusqu'à consommation totale des fonctions isocyanate.

L'oligomère fluoré ainsi obtenu est mis sous forme de dispersion aqueuse en coulant en 45 minutes le mélange réactionnel encore chaud (60°C) dans un mélange, porté à 50°C sous agitation, de 760 g d'eau et de 24,2 g de triéthylamine (TEA). On maintient l'agitation pendant encore une heure et on obtient une dispersion stable. La taille moyenne des particules est égale à 200 nm et l'extrait sec est de 25 %.

b/ Application sur cuir:

La dispersion d'oligomère fluoré obtenue ci-dessus est diluée jusqu'à 2 % de matières actives dans l'eau, puis appliquée selon la procédure décrite à l'exemple 1-b, mais en milieu aqueux sur deux qualités de cuir différentes : agneau nappa et agneau velours. Après séchage à température ambiante pendant 24 heures, on évalue la résistance hydrophobe et oléophobe des cuirs. Le tableau suivant rassemble les résultats obtenus.

Qualité de cuir	Test AATCC 118	Test eau/IPA
agneau nappa - non traité - traité	0 2	1 2
agneau velours - non traité - traité	0 4	1 2

EXEMPLES 44 à 46

En opérant comme à l'exemple 43, avec les réactifs indiqués dans le tableau suivant, on a préparé trois oligomères fluorés selon l'invention sous forme de dispersions aqueuses, encore stables après 6 mois de stockage à température ambiante.

EXEMPLE	44	45	46
Réactifs (quantité en g) :			
Isocyanurate Desmodur LS2025	105	101	113
Alcool fluoré C ₈ F ₁₇ C ₂ H ₄ OH	77	96	109
Huile de ricin	67	54	79
Acide glycolique	17	15,4	18,4
Triéthylamine	24,6	22,2	26,6
Caractéristiques des dispersions :			
Extrait sec (%)	25	25	25
Taille des particules (nm)	150	140	85
Indice d'acide	50	45	45
Teneur en fluor du produit sec (%)	20,1	25	25

EXEMPLE 47

10 a) Mise en émulsion de l'oligomère de l'exemple 2 à l'aide d'un homogénéisateur haute pression

On prépare :

- une solution organique en mélangeant 500 g de solution S2 avec 5 g de Tween 80 (agent tensio-actif à 100% de matières actives commercialisé par la société ICI) et

15 - une solution aqueuse en mélangeant 450 g d'eau, 50 g d'éthylène glycol et 22,5 g d'une solution aqueuse à 22 % de dodécylbenzènesulfonate de sodium.

Les deux solutions sont chauffées séparément à 60°C. La solution aqueuse chaude est soumise à une forte agitation à l'aide d'un agitateur à haut cisaillement Ultraturrax tournant à 8000 tr/min. En maintenant l'agitation, la solution organique chaude est versée dans la solution aqueuse et on poursuit l'agitation pendant 20 10 minutes ; on obtient une pré-émulsion.

Cette pré-émulsion est homogénéisée à l'aide d'un homogénéisateur à clapets du type Manton Gaulin Lab 60 (pression d'entrée : 50 bars - pression de sortie : 250 bars) et l'acétate d'isopropyle est ensuite retiré par évaporation sous vide à 40°C. On obtient ainsi une émulsion stable, de couleur blanche que l'on ajuste à

25 % d'extrait sec par addition d'eau. La taille moyenne des particules est égale à 250 nm et la polydispersité est inférieure à 0,1.

b) Application sur cuir de l'émulsion de l'oligomère de l'exemple 2

L'émulsion obtenue ci-dessus est diluée jusqu'à 2 % de matières actives dans l'eau, puis appliquée sur cuir agneau velours selon la procédure décrite à l'exemple 1-b. Après séchage à température ambiante pendant 24 heures, les tests de résistance hydrophobe et oléophobe ont donné les résultats suivants :

	Cuir non traité	Cuir traité
Test AATCC 118	0	4
Test eau/IPA	1	3

10

EXEMPLE 48

a) Mise en émulsion de l'oligomère de l'exemple 2 à l'aide d'une sonde à ultrasons

On prépare :

- une solution organique en mélangeant 60 g de solution S2, 40 g d'acétate d'isopropyle et 1,5 g d'acide dodécylbenzènesulfonique et

- une solution aqueuse en mélangeant 86 g d'eau et 14 g d'éthylène glycol.

Les deux solutions sont chauffées séparément à 60°C. La solution aqueuse chaude est soumise à une forte agitation à l'aide d'un agitateur à haut cisaillement Ultraturrax tournant à 8000 tr/min. En maintenant l'agitation, la solution organique chaude est versée dans la solution aqueuse et l'agitation est encore maintenue pendant 10 minutes. On obtient une pré-émulsion que l'on homogénéise pendant 8 minutes à l'aide d'une sonde à ultrasons de diamètre 19 mm connectée à un générateur Vibra Cell 500 watts (Sonics & Materials Inc.) L'acétate d'isopropyle est ensuite retiré par évaporation sous vide à 40°C. On obtient une émulsion stable, de couleur blanche que l'on ajuste à 20 % d'extrait sec par addition d'eau.

b) Application sur cuir de l'émulsion de l'oligomère de l'exemple 2

L'émulsion obtenue ci-dessus est diluée jusqu'à 2 % de matières actives dans l'eau, puis appliquée sur deux qualités de cuir : vachette végétal et agneau velours, selon la procédure décrite à l'exemple 1-b. Après séchage à température ambiante pendant 24 heures, les tests de résistance hydrophobe et oléophobe ont donné les résultats résumés dans le tableau suivant.

Qualité de cuir	AATCC 118	Test eau/IPA
vachette végétal	0	0
	4	4
agneau velours	0	1
	5	3

EXEMPLE 49**a) Mise en émulsion de l'oligomère de l'exemple 9 à l'aide d'un homogénéisateur haute pression**

5

On prépare :

- une solution organique en mélangeant 420 g de solution S9, 280 g d'acétate d'isopropyle et 21 g d'acide dodécylbenzènesulfonique, et
- une solution aqueuse en mélangeant 602 g d'eau et 98 g d'éthylène glycol.

Les deux solutions sont chauffées séparément à 60°C. La solution aqueuse
10 chaude est soumise à une forte agitation à l'aide d'un agitateur à haut cisaillement
Ultraturrax tournant à 8000 tr/min. En maintenant l'agitation, la solution organique
chaude est versée dans la solution aqueuse et l'agitation est encore maintenue
pendant 10 minutes. On obtient une pré-émulsion que l'on homogénéise à l'aide d'un
15 homogénéisateur à clapets Manton Gaulin (pression d'entrée : 50 bars - pression de
sortie : 250 bars). L'émulsion finale ainsi obtenue, qui a un pH égal à 5,5 est amenée
à pH égal à 2,5 par addition d'acide formique; l'extrait sec final est de 15 %.

b) Application sur cuir de l'émulsion de l'oligomère de l'exemple 9

L'émulsion obtenue ci-dessus est diluée jusqu'à 2 % de matières actives par
addition d'eau, puis appliquée sur du cuir agneau velours selon la procédure décrite
20 à l'exemple 1-b. Après séchage à température ambiante pendant 24 heures, les
tests de résistance hydrophobe et oléophobe ont donné les résultats suivants :

	Cuir non traité	Cuir traité
Test AATCC 118	0	5
Test eau/IPA	1	5

EXEMPLE 50**a) Mise en émulsion des oligomères des exemples 3 et 4 à l'aide d'un homogénéisateur haute pression**

On prépare :

5 - une solution organique en mélangeant 300 g de solution S3, 200 g d'acétate d'isopropyle, 1 g d'agent tensio-actif Tween 80 (monooléate de sorbitan polyoxyéthylé à 20 motifs d'oxyde d'éthylène) et 4 g d'acide oléique, et

10 - une solution aqueuse en mélangeant 430 g d'eau, 70 g d'éthylène glycol et 5 g de diéthanolamine.

10 Les deux solutions sont chauffées séparément à 60°C. La solution aqueuse chaude est soumise à une forte agitation à l'aide d'un agitateur à haut cisaillement Ultraturrax tournant à 8000 tr/min. En maintenant l'agitation, la solution organique chaude est versée dans la solution aqueuse et l'agitation est poursuivie pendant 15 10 minutes. On obtient une pré-émulsion que l'on homogénéise à l'aide d'un homogénéisateur à clapets Manton Gaulin (pression d'entrée : 50 bars - pression de sortie : 250 bars). L'acétate d'isopropyle est ensuite retiré par évaporation sous vide à 40°C. L'émulsion finale (E3) a un extrait sec de 23 %.

En opérant de la même façon avec 300 g de la solution S4, on prépare une émulsion (E4) de l'oligomère fluoré de l'exemple 4.

b) Application sur cuir des émulsions E3 et E4

Les émulsions E3 et E4 obtenues ci-dessus sont utilisées pour le traitement en foulon de cuirs d'agneau sur stain selon un processus comprenant quatre étapes successives définies dans le tableau suivant où les quantités mises en oeuvre sont exprimées en pourcentages massiques par rapport au poids du cuir.

- Remouillage:			
. eau à 45°C		400 %	
. ammoniaque		0,2 %	
. rotation		120 minutes	
- Teinture et nourriture			
. eau à 50°C		200 %	
. agent de teinture Blue Lughanil®NL de la société BASF		0,73 %	
. rotation		30 minutes	
. huile de nourriture Lipoderm Lickers®SC de la société BASF		1,84	
. huile de nourriture Lipoderm Lickers®SK de la société BASF		0,18	
. rotation		40 minutes	
- Imperméabilisation			
. émulsion E3 ou E4		2,97 %	
. rotation		40 minutes	
- Acidification et rinçage			
. acide formique		1,5 %	
. rotation		20 minutes	
. pH		4	
. acide formique		1,5 %	
. rotation		30 minutes	
. pH		3,3	
. eau à 20°C		20 minutes	

Les caractéristiques des cuirs ainsi traités sont rassemblées dans le tableau suivant :

TEST	cuir non traité	cuir traité par E3	cuir traité par E4
AATCC 118	0	4	3
Eau/IPA	0	7	7
Test à la poche d'eau			
. quantité d'eau recueillie (en g)	88	0	0
. eau absorbée	2,8	1,1	1,18

REVENDICATIONS

1. Oligomères uréthanes fluorés obtenus par réaction d'au moins un polyisocyanate avec :

5 (a) au moins un composé fluorocarboné contenant un radical perfluoroalkyle et un groupement nucléophile à hydrogène labile (GNHL) ;

(b) au moins un polyol à chaîne aliphatique grasse d'au moins 16 atomes de carbone ; et éventuellement

10 (c) un ou plusieurs autre(s) composé(s) comportant au moins un groupe réactif (GR) vis-à-vis des fonctions NCO ;

les composants (a), (b) et (c) étant en proportions suffisantes pour que le nombre total d'équivalents GNHL, OH et GR soit au moins égal au nombre d'équivalents NCO du polyisocyanate :

15 - la proportion du composé fluorocarboné (a) étant telle que la teneur pondérale en fluor de l'oligomère soit au moins égale à 15 % et que le rapport du nombre d'équivalents GNHL du composé fluorocarboné (a) au nombre d'équivalents NCO du polyisocyanate soit compris entre 0,2 et 0,8 ;

20 - la proportion de polyol (b) étant telle que le rapport de son nombre d'équivalents OH au nombre d'équivalents NCO du polyisocyanate soit compris entre 0,2 et 1,8 ; et

25 - la proportion de composant (c) étant telle que le rapport de son nombre d'équivalents GR au nombre d'équivalents NCO du polyisocyanate soit compris entre 0 et 0,45.

2. Oligomère selon la revendication 1 dont la teneur pondérale en fluor est au moins égale à 25 %.

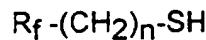
3. Oligomère selon la revendication 1 ou 2 dans lequel le polyisocyanate est le toluène diisocyanate (isomères 2,4 et 2,6 ou leur mélange) ou le N,N',N"-tris(6-isocyanatohexyl)-isocyanurate.

4. Oligomère selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel le composé fluorocarboné (a) est choisi parmi les alcools et les thiols de formules :

35 $R_f - (CH_2)_m - X - (CH_2)_n - OH$ (I)

$R_f - (CH_2)_n (OCH_2CH_2)_p - OH$ (II)

$R_f - CH=CH - (CH_2)_n - OH$ (III)

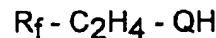


(IV)

5 dans lesquelles R_f représente un radical perfluoroalkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 2 à 20 (de préférence 4 à 16) atomes de carbone ; X représente une liaison directe, un atome d'oxygène ou de soufre ou un groupe $-COO-$, $-SO_2-$, $-CONR-$ ou $-SO_2NR-$, R représentant un radical alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone ; m représente un nombre entier allant de 0 à 20, de préférence égal à 0 ou 2 ; n est un nombre entier allant de 1 à 20, de préférence égal à 2 ou 4 ; et p est un nombre entier allant de 1 à 5.

10

5. Oligomère selon la revendication 4 dans lequel le composé fluorocarboné (a) est un composé de formule :



(V)

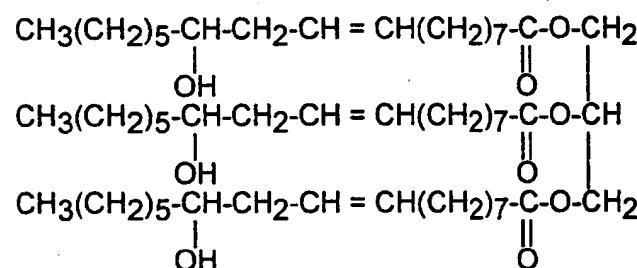
15

dans laquelle R_f a la même signification que dans la revendication 4 et Q représente un atome d'oxygène ou de soufre.

20

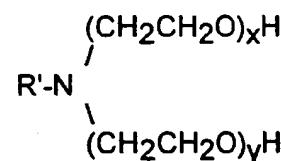
6. Oligomère selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel le polyol (b) est choisi parmi les composés de formules :

25



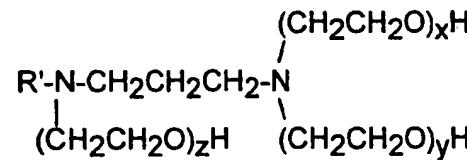
(VI)

30



(VII)

35



(VIII)

40



dans lesquelles R' désigne un radical aliphatique, saturé ou insaturé, d'au moins 16 atomes de carbone et les symboles x, y et z, identiques ou différents, représentant chacun un nombre entier allant de 1 à 5.

10 et les polyols obtenus par réduction des diacides résultant de la dimérisation ou trimérisation d'acides gras insaturés.

7. Oligomère selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel le rapport du nombre d'équivalents GNHL du composé fluorocarboné (a) au nombre d'équivalents NCO du polyisocyanate est compris entre 0,35 et 0,65.

8. Oligomère selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel le rapport du nombre d'équivalents OH du polyol (b) au nombre d'équivalents NCO du polyisocyanate est compris entre 0,4 et 0,8.

20 9. Oligomère selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel le rapport du nombre d'équivalents GR du composant (c) au nombre d'équivalents NCO du polyisocyanate est compris entre 0 et 0,4.

25 10. Oligomère selon l'une des revendications 1 à 9 sous forme de solution organique ou de dispersion ou émulsion aqueuse.

11. Application d'un oligomère selon l'une des revendications 1 à 10 au traitement hydrofuge et oléofuge de divers substrats, en particulier des cuirs.

30 12. Articles traités au moyen d'un oligomère selon l'une des revendications
1 à 10

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLERAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche2749309
N° d'enregistrement
nationalFA 529482
FR 9606601

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	FR-A-2 154 551 (FMC CORP) 11 Mai 1973 * revendications 1-5 * * page 2, ligne 40 - page 7, ligne 9 * ----	1
A	US-A-2 956 031 (A. KHAWAM) 11 Octobre 1960 * revendications 1-10 * -----	1
DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CL. 6)		
C08G D06M		
1	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
	13 Janvier 1997	Van Puymbroeck, M
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		